PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

63-061082

(43)Date of publication of application: 17.03.1988

(51)Int.CI.

C09K 11/56

H01J 31/15

(21)Application number: 61-206256

(22)Date of filing:

(71)Applicant : KASEI OPTONIX CO LTD

02.09.1986

(72)Inventor: KAGAMI AKIYUKI HASE TAKASHI

FUSHIKI TAKESHI

(54) FLUORESCENT SUBSTANCE AND SLOW ELECTRON RAY EXCITATION FLUORESCENT DISPLAY TUBE USING SAID SUBSTANCE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a sulfide based fluorescent substance, by adding and containing phosphorus to a zinc cadmium sulfur based fluorescent substance activated with copper, etc., and capable of exhibiting light emission with high efficiency, particularly under condition of excitation by slow electron rays. CONSTITUTION: A P-containing sulfide based fluorescent substance expressed by the formula (M is Cu, Ag or Au; X is F, Cl, Br, I or Al; x is as follows. $0 \le x \ge$ 1; a is as follows. $0 \le 5 \times 10 - 3g/g$; b is as follows. $0 \le 5 \times 10 - 3g/g$; b is as follows. $0 \le 5 \times 10 - 3g/g$; b is as follows. 10-2g/g; c is as follows. $0 < c \le 10-2g/g$). The abovementioned fluorescent substance is obtained by thoroughly blending green zinc sulfide powder with green cadmium sulfide powder, Cu, Ag or Au compound and phosphorous-containing compound, firing the resultant blend at 700W1,100°C for 0.5W6hr in air or an sulfiding atmosphere in a heat-resistant vessel, thoroughly washing the fired blend with dilute hydrochloric acid, etc., dehydrating the washed product and drying the dehydrated product.

(Zniex, Cox) Sta M. b X. c P

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision

of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑩ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭63-61082

@Int Cl 4 C 09 K 11/56 H 01 J 31/15

識別記号

广内黎理番号

❷公開 昭和63年(1988)3月17日

CPC

7215-4H E-6722-5C

審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

49発明の名称

蛍光体およびこれを用いた低速電子線励起蛍光表示管

②特 頭 昭61-206256

四出 願 昭61(1986)9月2日

砂発 明 鏡 味 昭 行 神奈川県小田原市成田1060番地 化成オプトニクス株式会

社小田原工場内

②発 明 谷 老 長 堯

神奈川県小田原市成田1060番地 化成オプトニクス株式会

社小田原工場内

砂発 明 者 伏 木 鮫

神奈川県小田原市成田1060番地 化成オプトニクス株式会

社小田原工場内

化成オプトニクス株式

東京都港区芝大門2丁目12番7号

会社

30代 理 人 弁理士 柳田 征史 外2名

1. 発明の名称

蛍光体およびこれを用いた

低速電子標励起蛍光表示管

- 2. 特許請求の範囲
- 1) 一般式が

(Zn:-x, Cdx) S: a M, b X, c P (但し、M は C u 、 A g 及び A u の中の少なくと も1種、XはF、C2、Br、!及びA2の中の 少なくとも1種であり、x_, a , b およびc はそ n ₹ n 0 ≤ x ≤ 1 、 0 < a ≤ 5 × 10 ° g / g 、 0 < b ≤ 10⁴ g/g及び0 < c ≤ 10⁴ g/gなる条 件を満たす数である)

で扱わされるP含有硫化物系蛍光体。

- 前記MがAgであることを特徴とする特許語 求の範囲第1項記載のP含有硫化物系蛍光体。
- 3) 前記c値が10+g/g≤c≤5×10²g/g なる条件を関たす数であることを特徴とする特許 胡求の範囲第1項または第2項記載の蛍光体。
- 4) 片面に蛍光膜を有する扇板プレートと、この

蛍光膜に対向した陰極とを、その内部が真空であ る容器内に封入した構造を有する低速電子線励起 世光表示管において前記蛍光膜が

一的式

(Zn_{1-x}, Cdx) S: a M, b X, c P (但し、MはCu ,Ag及びAuの中の少なくと も1種、XはF、Cと、Br、 I 及びA との中の 少なくとも1種であり、x , a , b およびc はそ n ~ n 0 ≤ x ≤ 1 、0 < a ≤ 5 × 10⁴ g / g 、0 件を崩たす数である)

で表わされるP含有硫化物系蛍光体又は該P合有 硫化物系蛍光体と導電性物質との混合物である発 光材料から成ることを特徴とする低速電子線励起 蛍光表示管。

- 5) 前記MがAg であることを特徴とする特許額 求の範囲第4項記載の低速電子協励起蛍光表示管。
- 前記c 値が10⁴ g / g ≤ c ≤ 5 × 10³ g / g 6) なる条件を測たす数であることを特徴とする特許 請求の範囲第4項または第5項記載の低速電子機

励起带光要示管。

- 7) 前記導電性物質が in 2 O 3 . Z n O 及びS n O 2 の中の少なくとも 1 値であることを特徴とする特許請求の範囲第 4 項から第 6 項のいずれか 1 項に記載の低速電子線励起蛍光表示管。
- 8) 前記導電性物質が In 2 0 9 であることを特徴とする特許請求の範囲第7項記載の低速電子線験に世光表示符。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は主として加速電圧が1KV以下、特に100V以下の低速電子線励起下において高効率の発光を示す蛍光体及びこの蛍光体を蛍光膜として用いた低速電子線励起蛍光表示管(以下、「蛍光表示管」と略称する)に関する。

[従来の技術]

周知のように蛍光表示管は片面に蛍光膜を有する陽板プレートと、この蛍光膜に対向するるを認けられた陰極とを、その内部が真空であるる路内に封入したものであり、陰極から放射される低速でが、100V以下の低速で子線)によって隔極プレート上の蛍光膜を励起して発光させるようになっている。この蛍光表示では各種計測器等の表示素子として広く利用されている。

上記蛍光表示管の蛍光談として用いられる低速電子線用蛍光体としては亜鉛付活酸化亜鉛蛍光体 (2n 〇:2n)が高効率の級白色発光を呈する

[発明が解決しようとする問題点]

しかしながら上記発光相成物も、前述した緑色発光を示す Z n O: Z n 蛍光体に比べると発光効率が低く、十分な発光輝度が得られないという周超がある。このため、上記弱光相成物からなる蛍光膜と Z n O: Z n からなる蛍光膜とを 1 つの蛍光袋示管内で併用した場合には両者の発光輝度が

異なって表示がみにくかったり、発光開始電圧や動作電圧の違いにより、駆動回路が複雑になる等の不都合が生じる。そこで低速電子線励起下において、特に緑色以外の発光を示し、かつ、発光効率のより高い発光材料が求められている。

本発明は上述のような状況下でなされたものであり、従来の低速電子線用蛍光体に比べてより高輝度の発光材料を促供し、更にこれを蛍光膜として用いた蛍光表示管を提供することを目的とするものである。

[閲覧点を解決するための手段]

本発明者等は、上記目的を達成するため、酸化物系蛍光体に比べて、比較的低速電子線励起下での発光効率の高い硫化物系蛍光体に着目し、これらの蛍光体について種々研究を重ねた枯果、特にCu。Ag又はAuで付活した(Zni-x。Cdx)S系蛍光体に燥(P)を霰加、含有させることにより、低速電子線励起下での発光輝度が向上し、更に、この蛍光体に「n2O。等の導質性物質を選合する

ことにより発光輝度はより向上することを見出し、 本籍順を完成させるに至った。

すなわち、本発明の蛍光体は一般式が

(Zn 1-x . Cdx) S: a M, b X . c P

(個し、MはCu . A 0 及びAu の中の少なくと
も 1 種、X は F . C 2 . Br . 1 及びA 2 の中の
少なくとも 1 種であり、x . a . b および c はそ
れぞれ0≤x ≤ 1 、0 < a ≤ 5 × 10³ g /g なる条
件を渦たす数である。以下、同様である。なお、
a . b 及びc は全て蛍光体の母体である(Zn 1-x,
Cdx)S1gに対するM. X. 及びPの含有重量
を表わす。}

で表わされるP含有硫化物系蛍光体である。

また、本発明の蛍光表示管は片面に蛍光膜を有する陽極プレートと、この蛍光膜に対向した陰幅とを、その内部が真空である容器内に封入した構造を有する蛍光表示管において、前記蛍光膜が一般式(Zni-x, Cdx)S:a M, b X, c Pで表わされるP含有硫化物系蛍光体又はŠP含有硫

化物系蛍光体と明確性物質との混合物である発光 材料から成ることを特徴とする。

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明のP含有硫化物系蛍光体は蛍光体頭料の 1つとして隣の化合物を用いる以外は従来の欲化 物系蛍光体と同様にして説造される。すなわち、 母体構成原料である硫化亜鉛生粉(Zn S)並び に硫化カドミウム生物(CdS)と、付活剤(M) となるCu、Ag又はAuの化合物(例えばCu SO4, Ag (NO3), HAU Cla 符)、共 付活剤(X)となる1価金属ハロゲン化物(Na C & 等) 又はアルミニウム化合物 (A & (NOs). s . A & z (S O 4) s 等) 及び 脚を含む 化合物 (例えばNā 3 PO4 , K 3 PO4 , (NH4) s.PO., Hs PO., Zns (PO.)z, C d 3 (PO4) 2 . A&PO4 . (NH4) 4 P 2 O 1 . Na 4 P 2 O 1 . K 4 P 2 O 1 . Z n 2 P2 O1, Cd 2 P2 O1, H4 P2 O1, P2 Os 答》を化学最論的に(2 B i-x 、 C dx) S : a M , b X , c Pなる組成となるように秤取し、

充分に混合し、耐熱性容器に詰めて空気中又は硫化水流分回気二酸化硫黄,二硫化炭素穿回気等の硫化性雰囲気中で 700℃乃至1100℃の温度で 0.5乃至6時間規模した後、水,アルコール,希拡散符で充分に洗がし、脱水し、乾燥することによって製造することが出来る。

合(x が 0.35 以外の場合)も、また付活剤(M)及び共付活剤(X)がそれぞれA。及びC 2 以外である場合、得られる蛍光体の発光色並びにPを添加したことによる発光郵度の増大の程度はそれぞれ異なるもののPの添加量(C 値)と発光輝度との個には第 1 図に例示した関係とほぼ類似の相関があることが認められた。

このように本発明の世光体においてPの合有品のように本発明の世光体においてPの合有品においての発光師度は次第に地強されるが、この発光師度は次第るとPを合有しないので、の発光体はあり、ないのでは、中でものが好ましく、特にこのが発光体におかので、ないのが発光体においてで、ないののは、ないのはないのは、ないのはないのは、ないのはないのは、ないのはないのは、ないのはないのは、ないのはないのは、ないのはないのは、ないのはないのは、ないのはないのは、ないのはないのは、ないのはないのは、ないのはないのは、ないのはないのは、より好ましくはそれでは、このないのが好ました。より好ましてはないのは、より好ましては、より好まして、より好まして、より好まして、より好まして、より好まして、より好まして、より好まして、より好きして、より好きにあるのが好きにある。

特開昭63-61082 (4)

× 10⁴ g / g ≤ a ≤ 1 × 10⁹ g / g 及び 1 × 10⁴ g / g ≤ b ≤ 2 × 10⁹ g / g の範囲にあるのが好ましい。

なお、本発明の蛍光体の中でも付話剤(M)が A g である場合、特にPの透加による発光輝度の 増大が著しい。

一方、本発明の蛍光表示管は、その蛍光限中に 少なくとも本発明による蛍光体を育造はことを 特徴とするものであり、その他の構造で発 公知の蛍光表示管と同様のものであって性いいを 2 図および第3 図は本発明の蛍光表での例を示す概略であり、第2 図は 2 極管を発のは 3 図にないのない 2 極管をでれては、アルミニウム 板等からなる場位 プレート 11の片面に蛍光膜 12が設けられている。

関極 プレート 11はセラミック 基板 13によって 支持 されている。煩極プレート11の片面に扱けられた 前記蛍光膜12に対向して陰極14が設けられ、この 陰極14から放射される低速電子線によって蛍光膜 12が励记されて発光する。特に第3回の3種様に おいては除極 14と蛍光膜 12との関係に、陰極 14よ り放射される低速電子線を制即あるいは拡散せし めるための格子電板15が設けられている。なお、 第2回および第3回に示された蛍光表示管におい ては1本の陰極14が使用されているが、蛍光膜12 の面積が大きい場合等には除板を2本以上設けて も良く、その本数に特に制限はない。片面に蛍光 膜を有する前記周振プレート11、セラミック基仮 13 および陰極 14 (第 2 図) あるいは片面に蛍光膜 12を有する風域プレート11、セラミック益板13、 欧橋 14 および 格子 配桶 15 (第3 図) はガラス等の 透明な容器16中に封入されており、その内部17は 10-7 τ 以上の商典空に保たれている。

本発明の蛍光表示哲は例えば以上に述べる方法によって作成される。即ち、まず本発明の上述し

た蛍光体を適当な有機パインダーと混合して得た ペースト状蛍光体を開極プレート上に注ぎ、スキ ージーでこすることによって関種プレート上に所 望の形状の蛍光膜を形成する。このようにして形 成された蛍光膜を空気中でベーキングして蛍光膜 中に存在する有機パインターを分解させる。なお、 本発明の蛍光表示管における蛍光膜の作製方法は このようなスクリーン印刷に限られるものではな い。次に線状タングステンヒーターにBaCOs, Sr CO3 等の電子放出剤を被覆してなる陰極を 鼻板プレートトの上記蛍光膜に対向させて5歳以 下の閩馬を置いて配置する。そしてこの一対の常 植およびBa.Ti 等のゲッターをガラス等から なる透明な容器中に設置し、真空内のガスをベー キングし、真空ポンプで排気しないがら陰極に通 留して銀子放出剤を活性化し、容器内が少なくと も10° T 以上の真空度に達した後に封止する。 封止後ゲッターを飛ばして容器内の真空度を高め ることによって本発明の蛍光表示管を得る。

[灾 適 例]

特開昭63-61082(5)

次に支施例により本発明を説明する。なお、本 発明は以下の実施例により初限されるものではな いことは言うまでもない。

(灾趣例)

Zn S 550g, Cd S 450g, Ag N Os 水溶液 (5×10*g/2のAg を含む) 40cc, Na C 2.8g及びNa z Pz Or・10Hz O 7.2gを秤取し、充分に複合した後、アルミナルツポに筋めて変をして 900℃の温度で2時間、空気中焼成し、炉外に取り出して水洗し、乾燥し、ふるいにかけて粒子径をそろえることによってAg。C2 及びPの含有量がそれぞれ2×10*g/g, 10*g/g及び10*g/gである(Znese, Cdese) S: (2×10*g/g) Ag。(10*g/g) C 2、(10*g/g) P 世光休(世光休〔1〕) を得た。

これとは別に比較のためNa * P * O * ・ 10 H * O を使用しないこと以外は上記蛍光体 [1] と 同様にしてA 9 及びC 9 の含有量がそれぞれ 2 × 10 * 9 / 9 及び10 * 9 / 9 である(Z nau , C d • 36

装置により加速電圧30Vの低速電子線を照射し、その発光輝度を測定したところ第1表に示したようにPを含む蛍光体(蛍光体 [1], [2]…… [11]) はいずれもPを含まない蛍光体(蛍光体 [R1], [R2], …… [R11]) に比べて発光輝度が若しく向上した。

また、蛍光体 [1] かよび蛍光体 [R 1] かよび蛍光体 [R 1] かとに は と れ で れ エ チ ル セ ル ロ ー イ ン ク け は か と る る 係 合 利 中 に 起 合 し て イ と 力 状 値 か し 、 450 で で 30 分 固 加 熱 し て 存 た 俊 光 な ア を か と で 30 分 固 加 熱 し て 存 た と こ ろ の ア で 数 皮 を 作 成 度 を 作 成 度 を 和 定 定 こ ろ 、 ア を か 合 す さ せ 、 で 数 光 体 [R 1] ~ [R 11]) を な の な 光 体 [R 1] ~ [11]) か 合 す す る 俊 光 体 [1] ~ [11]) か 合 す す る 俊 光 体 で る か た 。

更にまた、褒1に例示した22種類の蛍光体(蛍 光体 [1] , [2] , [3] …… [R 1] , [R) S.: (2×10⁴ g/g) Ag. (10⁹ g/g) C & 蛍光体 (蛍光体 [R 1]) を存た。

更に、使用される蛍光体原料を、化学量論的に 表1に示される組成となるように伴取して那合す る以外はほぼ蛍光体〔1〕及び蛍光体〔R1〕と 同様にして表1に示した組成の20種類の蛍光体 2 】 , [R3 】 … … [R11]) を製造した。ここ で蛍光体[7]。[R7]。[10]及び[R10] のCu 供給源としてはCu SO4 ・5 Hz Oを用 い、蛍光体[8], [R8], [11]及び[R11] のAu 供給顔としてはHAu CL。を使用した。 また、蛍光体[6]及び蛍光体[R6]のP供給 親としてK」PO』を用いた以外は全てPの供給 顕としてはNaz Pz Or - 10Hz Oを使用した。 このようにして製造された各蛍光体10吋それぞ れを蔑留水 100∞中に抵加し、超音波分散させた。 この分数被中に 2 ㎝× 1 ㎝ のアルミニウムプレー トを入れ、30分間放置後上澄液を除去し、乾燥し て蛍光膜を形成し、デマウンタブルの電子線照射

2]. [R3]……及び[R11]) について、各 世光体/ In a Os (平均粒子径 0.8以)とを 1 99/1の重量比で水中でポールミルにより混合し、 このスラリーを蒸発乾額することによって22極類 の発光材料を調製した後、上記と同様にしてこれ らの発光材料から成る蛍光膜を層極プレート上に 有する22種類の蛍光表示管を作製したところ、周 一組成の蛍光体を含む蛍光表示質周士で比較する と、「nzОsを含む発光材料から成る蛍光表示 管の方がIn z Os を含まない発光材料から成る 世光 表示 善の方が 発光輝度 が高かった。 また P を 含む蛍光体(蛍光体〔1〕、〔2〕……〔11〕) を使用した発光材料から成る蛍光表示管はPを含 まない 蛍光体(蛍光体 [R 1] 。 [R 2 ·] … … [R11])を使用した発光材料から成る蛍光表示 個に比べて Pの有無以外は同一の組成の蛍光体を 用いた蛍光表示啓同士で比較するといずれも高輝 度の発光を示した。

表 1

比较群	蛍光体のMa	蛍 光 体 の 組 成	相对充光秤度率
Α	[1]	(Zn _{0.84} , Cd _{0.86}) S: (2×10 ⁴ g/g) Ag, (10 ⁴ g/g) CL, (10 ² g/g) P	140
	(R1)	(Znace, Cdane) S: (2×10+ g/g) Ag, (10+ g/g) CQ	100
В	[2].	(Znisa, Cdass) S: (2×10+ g/g) Ag. (10+ g/g) CQ. (1.4×10+ g/g) P	140
	(R2)	(Zn _{ase} , Cdess) S: (2×10⁴ g/g) Ag. (10⁴ g/g) CQ	100
C	[3]	(Zn _{8.84} , Cd _{8.86}) S: (2×10 ⁴ g/g) Ag, (10 ⁴ g/g) CQ. (1.4×10 ⁴ g/g) P	128
	[R3]	(Zname, Cdass) S: (2×104 g/g) Ag, (104 g/g) C&	100
D	[4]	(Zname, Cdass) S: (2×104 g/g) Ag, (104 g/g) CQ, (105 g/g) P	124
	[R4]	(Zn _{1.64} , Cd _{1.86}) S: (2×10 ⁴ g/g) Ag, (10 ⁴ g/g) CQ	100
Ε	[5]	(Zn.4. Cd. S: (2×104 g/g) Ag, (104 g/g) CQ, (104 g/g) P	100
	[R5]	(Zn _{E64} , Cd _{5.86}) S: (2×10 ⁴ g/g) Ag, (10 ⁴ g/g) CQ	100
F	[6]	(Znar, Cdan) S: (5×104 g/g) Ag, (3×104 g/g) CQ, (103 g/g) P	130
	(R6)	(Znazy, Cdaxi) S: (5×104 g/g) Ag, (3×104 g/g) CQ	100
G	[7]	Zn S: (104 g/g) Cu, (5×106 g/g) A &, (106 g/g) P	120
	[R7]	Zn S: (104 g/g) Cu , (5×106 g/g) A&	- 100
Н	[8]	Zn S: (2×104 g/g) Au. (104 g/g) A.D. (103 g/g) P	110
	[R8]	Zn S: (2×104 g/g) Au, (104 g/g) A&	100
1	[9]	Zn S: (2×104 g/g) Ag, (104 g/g) AQ, (109 g/g) P	120
	[R9]	Zn S: (2×104 g/g) Ag, (104 g/g) A&	100
J	[10]	(Znass, Cdais) S: (5×10° g/g) Cu, (5×10° g/g) A2, (10° g/g) P	115
	[R10]	(Zn _{ess} , Cd _{ess}) S: (5×10 ⁴ g/g) Cu, (5×10 ⁵ g/g) A&	100
К	[11]	(Znars, Cds.is) S: (5×104 g/g) Au, (2×104 g/g) A&, (109 g/g) P	115
	(R11)	(Zn _{eff} , Cd _{e.is}) S: (5×10 ⁴ g/g) Au , (2×10 ⁴ g/g) AQ	100

* 異なる比較群の蛍光体間の発光輝度の比較は出来ない。

[発明の効果]

以上経述したように本発明によれば〈Zni-x.Cdx〉S:a M, b Xで扱わされる硫化物系徴光体に特定量のPを添加してなる〈Zni-x.Cdx〉S:a M, b X, c P 蛍光体は低速電子線励起下で従来の〈Zni-x.Cdx〉S:a M, b X 蛍光体に比べて落しくその発光輝度が増大し、この蛍光体を含む蛍光膜を有する蛍光表示管に 世界領化物系蛍光体から成る蛍光膜を有する蛍光表示管に比べて高輝度である。

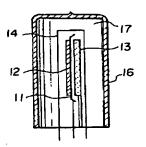
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の蛍光体内に含まれるPの量と、この蛍光体を低速電子線で角起した時の発光輝度との関係を例示するグラフ、

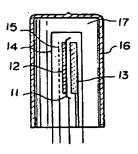
郊 2 図は本発明による 2 極の蛍光表示管の機略 図、

第3回は本発明による3種の蛍光表示質の鉄略 図である。

第 2 図



第 3 図



第 」 図

